



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 236 394** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) МПК⁷ **C 07 C 7/144, C 10 G 31/11**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

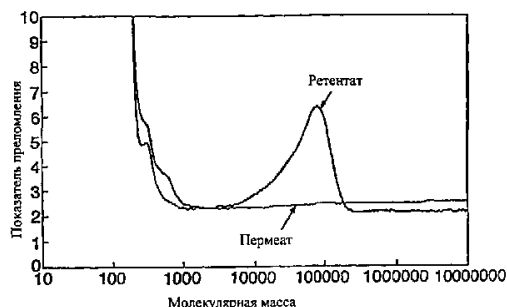
(21), (22) Заявка: 2002124871/04, 16.02.2001
(24) Дата начала действия патента: 16.02.2001
(30) Приоритет: 17.02.2000 EP 00200548.6
(43) Дата публикации заявки: 10.01.2004
(46) Дата публикации: 20.09.2004
(56) Ссылки: US 5785860 A, 28.07.1998. EP 0217534 A, 08.04.1987. RU 2045509 C1, 10.10.1995.
(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу: 17.09.2002
(86) Заявка РСТ: EP 01/01808 (16.02.2001)
(87) Публикация РСТ: WO 01/60771 (23.08.2001)
(98) Адрес для переписки: 129010, Москва, ул. Большая Спасская, 25, стр.3, ООО "Юридическая фирма Городисский и Партнеры", Е.В.Томской

(72) Изобретатель: КОССЕ Роберт Пауль Хенри (NL), ГЕС Эдуард Рудольф (NL), ВАН ДЕН ХЕВЕЛ Эдвард Ян (NL), РОБЕРС Антониус Адрианус Мария (NL), ВЕБЕР Корнелис Эверардус (NL)
(73) Патентообладатель: ШЕЛЛ ИНТЕРНЭШНЛ РИСЕРЧ МААТСХАППИЙ Б.В. (NL)
(74) Патентный поверенный: Томская Елена Владимировна

(54) СПОСОБ ОЧИСТКИ ЖИДКОГО УГЛЕВОДОРОДНОГО ПРОДУКТА

(57) Применение: очистка углеводородов. Сущность: поток жидкого углеводородного продукта, включающего 5 мас.% и менее загрязняющих примесей с высокой молекулярной массой, имеющих молекулярную массу по меньшей мере 1000, подвергают контакту с гидрофобной, непористой или нанофильтрационной мембраной, а поток очищенного продукта выделяют в виде пермеата. Обработке могут подвергаться различные жидкие углеводородные продукты, включая обрабатываемые потоки, содержащие в качестве основного продукта стирол, изопрен, бутадиен, пентадиен, дициклопентадиен, пиперилен, C₂-C₅ моноолефины или

акрилаты. Технический результат: разработка эффективного и экономически выгодного способа удаления загрязняющих примесей с высокой молекулярной массой. 8 з.п. ф-лы, 1 ил.





(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 236 394** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) Int. Cl.⁷ **C 07 C 7/144, C 10 G 31/11**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 2002124871/04, 16.02.2001
(24) Effective date for property rights: 16.02.2001
(30) Priority: 17.02.2000 EP 00200548.6
(43) Application published: 10.01.2004
(46) Date of publication: 20.09.2004
(85) Commencement of national phase: 17.09.2002
(86) PCT application:
EP 01/01808 (16.02.2001)
(87) PCT publication:
WO 01/60771 (23.08.2001)
(98) Mail address:
129010, Moskva, ul. Bol'shaja Spasskaja, 25,
str.3, OOO "Juridicheskaja firma Gorodisskij
i Partnery", E.V.Tomskoj

(72) Inventor: KOSSE Robert Paul' Khenri (NL),
GES Ehdvard Rudol'f (NL), VAN DEN KheVEL
Ehdvard Jan (NL), ROVERS Antonius Adrianus
Marija (NL), VEBER Kornelis Ehverardus (NL)
(73) Proprietor:
ShELL INTERNEhShNL RISERCh
MAATSKhAPPIJ B.V. (NL)
(74) Representative:
Tomskaja Elena Vladimirovna

(54) **LIQUID HYDROCARBON PRODUCT PURIFICATION PROCESS**

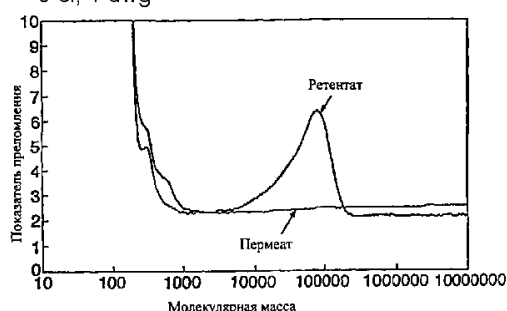
(57) Abstract:

FIELD: petroleum processing and petrochemistry.

SUBSTANCE: stream of liquid hydrocarbon product comprising 5% or less impurities with molecular weight at least 1000 is brought into contact with hydrophobic nonporous or nanofiltration membrane discharging purified product in the form of permeate. A variety of liquid hydrocarbon products, including those having styrene, isoprene, butadiene, pentadiene, dicyclopentadiene, piperylene, C2-C5-monoolefins, and acrylate as chief components, can be similarly treated.

EFFECT: enhanced process efficiency and reduced cost in cases with high-molecular weight impurities.

9 cl, 1 dwg



Настоящее изобретение относится к способу очистки жидкого углеводородного продукта путем удаления загрязняющих примесей с высокомолекулярной массой.

Имеется множество жидких углеводородных продуктов, содержащих загрязняющие примеси с высокомолекулярной массой. Загрязнение обычно происходит в процессе получения продукта и его причиной является нежелательная полимеризация веществ, изначально участвующих в нем. Такие полимеризуемые вещества могут представлять собой сам жидкий полимеризуемый продукт (например, стирол, бутadiен, изопрен), а также один или несколько других мономеров, присущих способу получения углеводородного продукта. Подобные мономеры сами могут представлять собой отдельный продукт способа. Общим для полимеризуемых веществ является то, что они проявляют тенденцию к полимеризации в условиях способа.

Например, дициклопентадиен, а также цис- и транс-1,3-пентадиен (пиперилен) могут содержать небольшое количество полиизопрена, поскольку их обычно получают из C₅-фракции крекированного выходящего потока, из которого получают изопрен. Таким образом, изопрен изначально присутствует в процессе получения пиперилена или дициклопентадиена и способен образовывать полиизопрен.

Более того, если полимеризуемый углеводородный продукт (например, стирол) применяют в качестве сырья для получения гомополимера, сополимера или блок-сополимера (например, синдиотактический полистирол, статистический сополимер стирола-бутадиена или блоксополимер стирола-бутадиена), то сам продукт при определенных условиях может образовывать неконтролируемые, полимерные загрязняющие примеси. Помимо того, что такие полимерные, загрязняющие примеси могут нежелательным образом влиять на образование нужного полимера, они также обычно обладают реакционной способностью, отличной от нужного полимера. Последний аспект может представлять собой серьезную проблему при переработке нужного полимера в конечный продукт.

Нежелательная полимеризация может происходить из-за реакций, вызванных присутствием ничтожно малого количества веществ (следов), образующих трудноудаляемые или неизбежные инициаторы полимеризации. Такие инициаторы могут представлять собой радикалы, полученные из перекисей, которые, в свою очередь, могут быть получены в результате доступа кислорода в присутствии олефинов или других соединений, имеющих ненасыщенную двойную связь (C=C). Полимеризация может также происходить из-за присутствия веществ, действующих как катализатор для реакции полимеризации, особенно когда такой катализатор представляет собой вещество, присущее процессу.

Загрязняющие примеси с высокой молекулярной массой обычно присутствуют в сравнительно небольшом количестве, составляющем до 5 мас.% от общей массы

жидкого продукта. Однако зачастую даже такое низкое количество, как 3 мас.% и ниже или даже 1 мас.% и ниже, делает продукт менее подходящим или даже совсем неподходящим для дальнейшей переработки или прямого конечного применения.

Для того, чтобы способ в соответствии с настоящим изобретением был выгодным, жидкие углеводородные продукты, применяемые в способе в соответствии с настоящим изобретением, обычно должны содержать по меньшей мере 0,00001 мас.% загрязняющих примесей с высокой молекулярной массой, более конкретно, по меньшей мере, 0,001 мас.%. Однако в некоторых случаях даже более низкое количество может сделать применение способа в соответствии с настоящим изобретением привлекательным.

В целом, в данной области известно несколько способов отделения загрязняющих примесей от нужного продукта, основанных на разнице молекулярных масс. Одним из таких известных и применимых способов является дистилляция, в которой разделение происходит на основании разницы в температуре кипения между различными компонентами, при этом указанная разница связана с разницей в летучести между различными компонентами. Однако тот факт, что загрязняющие примеси с высокой молекулярной массой присутствуют в таком небольшом количестве, означает, что дистилляционная обработка является относительно дорогим способом очистки продукта. В частности, при такой дистилляционной обработке нужный продукт, образующий общую массу обрабатываемого потока, должен быть подвергнут выпариванию, извлечению в виде газообразной верхней фракции, а затем конденсации для дальнейшего применения, в то время как загрязняющие примеси с высокой молекулярной массой должны быть восстановлены в виде жидкой нижней фракции. Помимо энергозатратной природы такой обработки, для дистилляционной обработки также требуется большое количество оборудования. Более того, высокая температура, обычно применяемая при дистилляции, усиливает опасность (теплого) разложения углеводородного продукта. Это может привести к потере продукта и загрязнению оборудования. Применение высокой температуры может быть заменено дистилляцией при низком давлении, однако это повышает вероятность доступа кислорода, что, в свою очередь, может привести к образованию перекисей. Как указано выше, такие перекиси индуцируют реакции полимеризации. Более того, дистилляция при низком давлении вызывает необходимость применения более дорогого оборудования. Следует отметить, что вышеперечисленные факторы делают дистилляционную обработку непривлекательной с экономической точки зрения.

Целью настоящего изобретения является разработка способа эффективного и экономически выгодного способа удаления загрязняющих примесей с высокой молекулярной массой.

Указанная и другие цели достигаются в результате применения мембранного

разделения для удаления загрязняющих примесей с высокой молекулярной массой из жидкого углеводородного продукта.

Соответственно, настоящее изобретение относится к способу очистки жидкого углеводородного продукта, включающего 5 мас.% и менее загрязняющих примесей, имеющих молекулярную массу по меньшей мере 1000, в котором поток продукта подвергают контакту с гидрофобной, непористой или нанофильтрационной мембраной, а поток очищенного продукта выделяют в виде пермеата.

Молекулярные массы на протяжении данного описания выражены в дальтонах и основаны на их определении при помощи гелипроникающей хроматографии (ГПХ) с применением полистироловых стандартов калибровки.

Преимуществом применения мембранного разделения является то, что, в отличие от дистилляции, отпадает необходимость фазового превращения обрабатываемого углеводорода. Это приводит к экономии энергии и меньшей стоимости стационарного производственного оборудования. В отличие от абсорбции мембранное разделение не требует стадии десорбции, а также не приводит к получению большого количества отходов,

включающих "нагруженный" сорбент, который также является возможным последствием абсорбции. В отличие от мембранного разделения с применением пористой мембраны предлагаемое в данном способе мембранное разделение имеет то преимущество, что не происходит закупоривания пор мембраны, поскольку проникновение пермеата имеет механизм раствора-диффузии (см. ниже).

Разделение в соответствии со способом по данному изобретению включает расслаивание продукта на две фракции: пермеат и ретентат. Качество пермеата было повышено в том смысле, что уровень его загрязнения был снижен. Следовательно, пермеат стал более ценным по сравнению с исходным продуктом. Ценность ретентата, который имеет повышенное содержание загрязняющих примесей по сравнению с исходным продуктом, зависит от концентрации загрязнения (в результате разделения) и от конечного назначения. Ценность ретентата может быть ниже или равной ценности исходного сырья. Отделяемая фракция стадии - определяемая как процентное содержание по весу от потока исходного продукта, проходящего через мембрану и извлекаемого в виде пермеата - может варьироваться в широких пределах: от 10 до 90 мас.%, предпочтительно от 30 до 95 мас.%. В том случае, если ретентат все еще имеет ценность, близкую к ценности исходного продукта, то отделяемая фракция стадии относительно невелика, в то время как если ценность ретентата намного ниже ценности исходного продукта, задача состоит в том, чтобы восстановить как можно большее количество пермеата. Таким образом, дальнейшее преимущество настоящего изобретения заключается в том, что помимо пермеата, который всегда имеет более высокую ценность, чем исходный продукт, ретентат также может иметь относительно высокую ценность в результате надлежащего

контроля отделяемой фракции.

Обрабатываемый жидкий углеводородный продукт содержит 5 мас.% или менее загрязняющих примесей с высокой молекулярной массой от общей массы жидкого продукта. Однако данный способ особенно подходит в тех случаях, когда обрабатываемый жидкий углеводородный продукт содержит 3 мас.% и менее, более предпочтительно 1 мас.% и менее загрязняющих примесей с высокой молекулярной массой. Даже при высоком содержании загрязняющих примесей с высокой молекулярной массой, составляющей 0,1 мас.% и менее, способ в соответствии с данным изобретением имеет высокую эффективность.

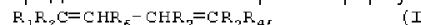
Обрабатываемый жидкий углеводородный продукт может представлять собой промышленно выпускаемый поток химического продукта, содержащего нужный химический продукт и 5 мас.% и менее загрязняющих примесей с высокой молекулярной массой, в котором нужный химический продукт представляет собой углеводород, необязательно включающий один или несколько гетероатомов, и предпочтительно имеет молекулярную массу, оставляющую менее 250, более предпочтительно менее 200 и еще более предпочтительно менее 150. Молекула нужного химического продукта предпочтительно включает по меньшей мере один остаток, через который может происходить полимеризация (включая сополимеризацию), при этом указанный остаток предпочтительно представляет собой полимеризуемую олефиновую связь.

Соответственно, один класс подходящих химических продуктов, которые могут быть подвергнуты очистке с применением способа в соответствии с настоящим изобретением, включает моноолефины общей формулы (I)



в которой R_1 , R_2 , R_3 и R_4 могут быть одинаковыми или различными и независимо представляют водород, C_{1-C_5} алкил, C_{1-C_5} алкенил, арил (предпочтительно фенил), CN, Cl или группу $C(O)OR_5$, в которой R_5 представляет C_{1-C_4} алкильную группу, R_1 предпочтительно представляет указанную группу, в то время как R_2 , R_3 и R_4 представляют водород.

Другой класс подходящих олефин-ненасыщенных соединений включает сопряженные диены, которые могут быть представлены общей формулой (II)



в которой R_1 , R_2 , R_3 и R_4 имеют такие же значения, как и в формуле (I), а R_6 и R_7 могут быть одинаковыми или различными и независимо представляют водород или C_{1-C_4} алкил, предпочтительно метил или этил.

Еще один класс подходящих химических продуктов включает соединения, содержащие одну или несколько олефиновых связей в циклической структуре. Применимые соединения такого вида включают алициклические моно- и диолефины, такие как циклопентадиен, дициклопентадиен, 1,3-циклогексадиен и циклогексен.

Предпочтительные химические продукты

включают до 15 атомов углерода, более предпочтительно от 4 до 10 атомов углерода и их примеры включают стирол, изопрен, бутadiен, цис-1,3-пентадиен, транс-1,3-пентадиен, бензол, толуол, ксилены, C₂-C₅ моноолефины (предпочтительно этен и пропен) и акрилаты, такие как метилакрилат, этилакрилат и метилметакрилат.

Из всех вышеупомянутых продуктов наиболее предпочтительными для достижения целей настоящего изобретения являются дициклопентадиен и стирол.

Загрязняющие примеси с высокой молекулярной массой имеют молекулярную массу, составляющую по меньшей мере 1000. В способе в соответствии с данным изобретением удаляют по меньшей мере 80 мас.% всех загрязняющих примесей, имеющих молекулярную массу, составляющую по меньшей мере 1000, предпочтительно по меньшей мере 90 мас.% и более предпочтительно по меньшей мере 95% мас. Наиболее предпочтительно удаляют 99 мас.% и более указанных загрязнителей. Предпочтительно эффективное удаление загрязняющих примесей с молекулярной массой, составляющей по меньшей мере 2500, в то время как еще более предпочтительным является эффективное удаление загрязняющих примесей с молекулярной массой, составляющей по меньшей мере 5000, для того, чтобы обеспечить оптимальное качество конечного продукта. Эффективное удаление в данном контексте означает удаление по меньшей мере 95 мас.%, более предпочтительно по меньшей мере 99 мас.% указанных загрязняющих примесей. Верхний предел молекулярной массы загрязняющих примесей не имеет значения и может составлять даже 500000. Обычный интервал молекулярной массы полимерных загрязняющих примесей составляет от 1000 до 300000, как правило, от 5000 до 200000.

Применяемая мембрана является гидрофобной и может быть либо непористой, либо нанофильтрационной. Мембрана должна быть гидрофобной, поскольку обрабатываемый поток является углеводородным или подобным ему, способным проходить через мембрану. Мембрана предпочтительно имеет толщину, составляющую от 0,5 до 10 мкм, более предпочтительно от 1 до 5 мкм. Мембрана обычно находится на по меньшей мере одном субстратном слое для того, чтобы обеспечить необходимую механическую прочность. Такие мембраны часто называют композитными мембранами или тонкопленочными композитами. В целом, композитная мембрана может состоять из непористой или нанофильтрационной мембраны, находящейся на микрофильтрационной или ультрафильтрационной мембране или ином пористом материале.

Такой субстрат может, в свою очередь, находиться на следующей пористой подложке, обеспечивая необходимую механическую прочность. Непористая или нанофильтрационная мембрана может также быть использована без субстрата, однако следует отметить, что в таком случае толщина мембраны должна быть достаточной, для того чтобы выдерживать

прилагаемое давление. Для этого может потребоваться толщина свыше 10 мкм. Данное обстоятельство не является предпочтительным с точки зрения стоимости процесса, поскольку такая толстая мембрана существенно ограничивает пропускную способность мембраны, тем самым снижая количество очищенного продукта, который может быть восстановлен на единицу времени и площади мембраны.

Гидрофобные нанофильтрационные мембраны известны в данной области, и их описанное (потенциальное) применение включает, например, обработку отработанных потоков, отделение растворенных смазывающих масел от органических растворителей, отделение комплексов органических катализаторов от органических растворителей или отделение олигомеров с низкой молекулярной массой, растворенных в органических растворителях в отработанных красителях.

В целом, нанофильтрационные мембраны, применимые для осуществления данного изобретения, должны иметь величину отделяемой фракции в расчете на молекулярную массу, составляющую 400-5000 дальтон. Подходящие гидрофобные, нанофильтрационные, композитные мембраны и их получение описаны, к примеру, в US-A-5205934 и US-A-5265734. Такие композитные мембраны включают лежащую в основе пористую мембрану с субстратом, такую как микрофильтрационная или ультрафильтрационная мембрана, при этом указанный субстрат может быть обработан защитным средством для пор перед нанесением на него силиконового слоя, который впоследствии подвергают сшиванию. Примеры подходящих материалов для субстратов включают полиакрилонитрил, поливинилиденфторид, полиэфиримид и полиаминимид. Защитное средство для пор может представлять собой заканчивающийся гидроксильной группой полисилоксан. Конечное силиконовое покрытие и защищающий поры силиконовый слой обычно имеют толщину, составляющую 50-500 нм. Другой пример подходящих гидрофобных, нанофильтрационных, композитных мембран описан в US-A-5151182. Данные мембраны включают сшитый слой, имеющий толщину менее 1 мкм, содержащий полимер типа полисульфона и/или полимер типа полифениленоксида, а также по меньшей мере один полимер типа хлор- или бромметилированного полифениленоксида, находящийся на пористом субстрате мембраны, устойчивом к растворителю. Сшивку осуществляют, применяя амин в качестве сшивающего агента. Субстрат предпочтительно представляет собой переведенный в нерастворимую форму полиакрилонитрил.

Мембрана с субстратом с нанесенным на нее покрытием может находиться на пористой подложке для усиления механической прочности. Примеры подходящих материалов для подложки включают полиэтилен, полипропилен, нейлон, полимеры винилхлорида, ароматические полиимиды, полистирол, полисульфон, сложные полиэфиры, такие как полиэтилена терефталат, стеклянные волокна, а также неорганические подложки, основанные на

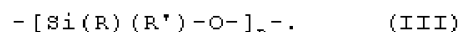
окиси алюминия и/или двуокиси кремния. Композитная мембрана может иметь любую желаемую форму, например, цилиндрическую или плоскую.

При использовании непористой мембраны проникновение пермеата происходит в соответствии с механизмом растворения-диффузия: предназначенные для проникновения углеводороды растворяются в мембранной матрице и диффундируют через тонкий, селективный, мембранный слой, после чего они десорбируются на стороне пермеата. Основной направляющей силой для проникновения является гидростатическое давление.

Преимуществом применения гидрофобных, непористых мембран по сравнению с применением нанофильтрационных мембран является отсутствие эффекта забивания, т.е. мембрана не может быть заблокирована большими молекулами, застрявшими в порах. Это может случиться в пористых мембранах, в результате чего затрудняется регенерация флюса. Поэтому для осуществления настоящего изобретения предпочтительно применение непористой мембраны. Однако необходимо подчеркнуть, что нанофильтрационные мембраны также могут быть использованы в способе в соответствии с настоящим изобретением.

Непористые мембраны как таковые известны в данной области, и в принципе может быть использована любая гидрофобная, непористая мембрана, способная удерживать 80 мас.% и более соединений, имеющих молекулярную массу по меньшей мере 1000, и через которую могут проникать вышеуказанные углеводородные продукты в соответствии с механизмом растворения-диффузии. Обычно такие мембраны являются сшитыми, для того чтобы обеспечить необходимую сеть во избежание растворения мембраны при контакте с жидким углеводородным продуктом. Сшитые, непористые мембраны хорошо известны в данной области. В целом, сшивка может быть осуществлена несколькими способами, например, взаимодействием со сшивающими агентами, и может быть необязательно усилено облучением.

Одним из примеров подходящих, имеющих в настоящее время сшитых, непористых мембран являются сшитые силиконовые мембраны на основе каучука, среди которых полисилоксановые мембраны представляют собой особенно применимую группу мембран. Как правило, полисилоксаны содержат повторяющееся звено $-\text{Si}-\text{O}-$, в котором атомы кремния несут водород или углеводородную группу. Повторяющиеся звенья предпочтительно имеют формулу (III)



В вышеприведенной формуле R и R' могут быть одинаковыми или различными и представлять водород или углеводородную группу, выбранную из группы, включающей алкил, аралкил, циклоалкил, арил и алкарил. По меньшей мере одна из групп R и R' предпочтительно представляет собой алкильную группу, а наиболее предпочтительно обе группы представляют собой метильные группы. Весьма

подходящими полисилоксанами для осуществления данного изобретения являются полидиметилсилоксаны с концевыми $-\text{OH}$ или NH_2 -группами. В таком случае сшивание осуществляют через реакционноспособную концевую группу $-\text{OH}$ или $-\text{NH}_2$ -группу полисилоксана.

Предпочтительными полисилоксановыми мембранами являются сшитые эластомерные полисилоксановые мембраны. Могут также применяться другие каучукоподобные, непористые мембраны. В целом, каучукоподобные мембраны могут быть определены как мембраны, имеющие непористый верхний слой одного полимера или сочетания полимеров, из которых по меньшей мере один полимер имеет температуру стеклования намного ниже рабочей температуры, т.е. температуры, при которой происходит действительное разделение. Следующая группа потенциально подходящих непористых мембран включает так называемые суперстекловидные полимеры. Примером такого материала является политриметилсилилпропин.

Один из примеров подходящих сшитых, эластомерных, полисилоксановых мембран подробно описан в US-A-5102551. Таким образом, подходящие мембраны состоят из полисилоксанового полимера, такого, как описан выше, имеющего молекулярную массу от 550 до 150000, предпочтительно от 550 до 4200 (до поперечного сшивания), подвергнутого сшиванию, с, в качестве сшивающего агента, (i) полиизоцианатом, или (ii) поли(карбонилхлоридом), или (iii) $\text{R}_4\text{-aSi(A)}_a$, в котором A представляет $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OR}$ или $-\text{OOCR}$, "a" представляет 2, 3 или 4, а R представляет водород, алкил, арил, циклоалкил, алкарил или аралкил. Дальнейшие подробности относительно подходящих полисилоксановых мембран приведены в US-A-5102551.

При осуществлении данного изобретения предпочтительная непористая мембрана представляет собой сшитую полидиметилсилоксановую мембрану.

Как указано выше, непористая мембрана может применяться как таковая, однако она также может быть размещена на субстратном слое другого материала. Такой субстратный слой может представлять собой микропористый субстрат, описанный выше в связи с нанофильтрационными мембранами, т.е., например, это может быть субстрат, состоящий из полиакрилонитрила, поливинилиденфторида, полиэфиримида или полиамидимида.

Непористая мембрана должна предпочтительно задерживать по меньшей мере 80 мас.%, более предпочтительно по меньшей мере 99 мас.%, всех соединений, имеющих молекулярную массу 1000 и выше. Фракция соединений, имеющих молекулярную массу между 250 и 1000, которая будет задержана мембраной, зависит от степени сшивания мембраны, отделяемой от стадии фракции, температуры и взаимодействия между разделяемыми жидкостями и мембраной. В целом, чем выше степень сшивания и меньше отделяемая от стадии фракция, тем меньше фракция соединений, имеющих молекулярную массу между 250 и 1000, которые пройдут через мембрану и окажутся в пермеате. Чем ниже степень

сшивания и больше отделяемая от стадии фракция, тем больше фракция соединений, имеющих молекулярную массу между 250 и 1000, которые окажутся в пермеате. При более высокой температуре удерживание компонентов с более высокой молекулярной массой ухудшается. Более того, поскольку величина фракции, отделяемой непористой мембраной, является неопределенной, то соединения, имеющие более низкую молекулярную массу, проходят через непористую мембрану легче, чем соединения, имеющие более высокую молекулярную массу.

Предпочтительно, чтобы контакт жидкого углеводородного продукта с гидрофобной, непористой или нанопористой мембраной происходил при трансмембранном давлении в интервале от 2 до 80 бар, более предпочтительно от 10 до 50 бар; плотности потока, составляющей между 200 и 5000 кг/м² мембраны в день (кг/м²), более предпочтительно от 250 до 2500 кг/м² и температуре в интервале от 10 до 80°C, более предпочтительно от 10 до 40°C.

Как указано выше, одно из преимуществ способа в соответствии с настоящим изобретением заключается в эффективном удалении загрязняющих примесей с высокой молекулярной массой. Это облегчает последующую переработку или прямое конечное использование очищенного углеводородного продукта. Было установлено, что в одном конкретном случае очищенный углеводородный продукт приводит к заметному улучшению свойств последующего продукта, для которого он служит реагентом. А именно, при использовании дициклопентадиена, очищенного в соответствии с данным изобретением, для получения ненасыщенных, полиэфирных смол наблюдается существенное улучшение свойств получаемой полиэфирной смолы. Таким образом, следующий аспект настоящего изобретения относится к способу в соответствии с настоящим изобретением, в котором получаемый очищенный дициклопентадиен применяют для получения ненасыщенных полиэфирных смол.

В данной области хорошо известно, что ненасыщенные полиэфирные смолы могут быть получены взаимодействием ненасыщенной дикарбоновой кислоты или ее ангидрида с многоатомным спиртом и дициклопентадиеном. Полученную таким образом смолу затем восстанавливают и смешивают с этиленненасыщенным мономером, сополимеризуемым с ненасыщенными полиэфирными полимерами с получением смеси. Подходящие этиленненасыщенные мономеры хорошо известны и включают: стирол, метилстирол, хлорстирол, винилтолуол, дивинилбензол и т.п. Примеры подходящих ненасыщенных дикарбоновых кислот или их ангидридов включают ненасыщенные кислоты/ангидриды, такие как малеиновая кислота, ангидриды малеиновой кислоты, фумаровая кислота, которые могут быть использованы в сочетании с ароматическими и алифатическими дикарбоновыми кислотами. В качестве многоатомных спиртов могут быть использованы диолы, такие как этиленгликоль, диэтиленгликоль,

пропиленгликоль и т.п. Взаимодействие между спиртом, дикарбоновой кислотой и дициклопентадиеном обычно осуществляют при температуре от 100 до 220°C.

Далее данное изобретение проиллюстрировано следующими примерами, не ограничивающими его объем описанными конкретными вариантами.

Пример 1

Эксперименты проводят, применяя гидрофобную мембрану, состоящую из непористого, сшитого полидиметилсилоксанового (ПДМС) слоя, имеющего толщину 2 мкм и находящегося на ультрафильтрационной полиэфиримидной (ПЭИ) мембране. Мембрану устанавливают в емкости для потока, имеющей входное отверстие для сырья, выпускное отверстие для пермеата и выпускное отверстие для ретентата. Эффективная площадь мембраны составляет 100 см².

Сырье подают из емкости для хранения в емкость для потока при помощи питающего насоса и подвергают циркуляции над мембраной со скоростью 414 л/час. Пермеат восстанавливают в виде продукта, в то время как ретентат возвращают в емкость для хранения для повторного цикла.

Сырье представляет собой поток дициклопентадиена, содержащего 85 мас.% дициклопентадиена, а оставшиеся 15 мас.% составляют производные C₅-диолефина, такие как (со)димеры, (со)тримеры, (со)квадимеры и т.д., а также полимерные вещества.

Приблизительно 2 кг пермеата получают, пропуская сырье через мембрану при 30 бар и 29°C со средней плотностью потока, составляющей 399 кг/м². Отделяемая со стадии фракция составляет 50%. Во избежание окисления при контакте с воздухом пермеат собирают в атмосфере азота.

Как пермеат, так и ретентат подвергают анализу, применяя газовую хроматографию (ГХ) и гелепроникающую хроматографию (ГПХ) в сочетании с детектором показателя преломления. ГХ-анализ осуществляют для сравнения содержания компонентов с низкой молекулярной массой (<250) в пермеате и ретентате. Полимерные вещества не могут быть выявлены в результате ГХ-анализа; для определения указанных веществ проводят ГПХ-анализ. Результаты ГПХ представлены на чертеже.

ГХ данные показывают, что все соединения, имеющие молекулярную массу ниже 250, не задерживаются мембраной.

Результаты ГПХ показывают, что полимерная загрязняющая примесь в ретентате имеет молекулярную массу в интервале от 5000 до 200000, при этом средняя масса составляет 62000. Было установлено, что полимерная загрязняющая примесь представляет собой полиизопрен и имеет концентрацию в ретентате, составляющую 1560 мг/л. Полимерная загрязняющая примесь полностью отсутствует в пермеате, что ясно показано на чертеже.

Формула изобретения:

1. Способ очистки жидкого углеводородного продукта, включающий 5 мас.% и менее загрязняющих примесей с высокой молекулярной массой, имеющих

молекулярную массу по меньшей мере 1000, в котором поток продукта подвергают контакту с гидрофобной, непористой или нанофильтрационной мембраной, а поток очищенного продукта извлекают в виде пермеата.

2. Способ по п.1, в котором загрязняющие примеси с высокой молекулярной массой имеют молекулярную массу, составляющую по меньшей мере 5000.

3. Способ по п.1 или 2, в котором жидкий углеводородный продукт представляет собой промышленно изготавливаемый поток химического продукта, включающий в качестве желаемого химического продукта углеводород, который необязательно включает один или несколько гетероатомов и имеет молекулярную массу менее 250.

4. Способ по п.3, в котором молекула углеводорода включает по меньшей мере одну олефиновую связь.

5. Способ по п.3 или 4, в котором

желаемый химический продукт выбирают из группы, включающей стирол, изопрен, бутадиен, пентадиен, дициклопентадиен, пиперилен, C₂-C₅ моноолефины и акрилаты.

5 6. Способ по п.5, в котором желаемый химический продукт представляет собой дициклопентадиен.

7. Способ по любому из пп.1-6, в котором мембрана представляет собой гидрофобную непористую сшитую полисилоксановую мембрану.

10 8. Способ по любому из пп.1-7, в котором жидкий углеводородный продукт подвергают контакту с мембраной при трансмембранном давлении в интервале 2 - 80 бар, плотности потока 200 - 5000 кг/м² мембраны в день и температуре в интервале 10 - 80°C.

15 9. Способ по п.6, в котором полученный очищенный дициклопентадиеновый продукт применяют для получения ненасыщенных полиэфирных смол.

20

25

30

35

40

45

50

55

60